

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-065360

(43)Date of publication of application : 02.03.1992

(51)Int.Cl.

C04B 35/56
H05B 3/14

(21)Application number : 02-173810

(71)Applicant : SHARP CORP

(22)Date of filing : 29.06.1990

(72)Inventor : INOUE TAKASHI
MORIYAMA TETSUO

(54) CONDUCTIVE CERAMIC SINTERED COMPACT AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a sintered compact with is inexpensive and excellent in durability and is suitable for heaters for general electrification products by forming a sintered compact having a structure where highly purified silicon carbide grains are bonded into porous state by means of silicon nitride produced by the nitriding of metallic silicon.

CONSTITUTION: This conductive ceramic sintered compact has a structure where silicon carbide grains highly purified by an acid containing hydrofluoric acid are bonded into porous state by means of silicon nitride produced by the nitriding of metallic silicon, and its specific resistivity is 10-1-102Ω.cm. This conductive ceramic sintered compact can be obtained by adding compacting auxiliary and water to a raw material consisting of 60-90pts.wt. of silicon carbide powder highly purified to 99wt.% purity by means of an acid containing hydrofluoric acid and having 1-10μm average grain size and 10-40pts.wt. of metallic silicon powder having 1-10μm average grain size, mixing them, compacting the resulting powder into the prescribed shape, and then carrying out sintering by heating in a nitrogen atmosphere.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報(A) 平4-65360

⑤ Int. Cl.³

C 04 B 35/56

H 05 B 3/14

識別記号

1 0 1 J
1 0 1 V
C
B

庁内整理番号

8821-4G
8821-4G
8715-3K
8715-3K

④ 公開 平成4年(1992)3月2日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全7頁)

⑬ 発明の名称 導電性セラミックス焼結体及びその製造方法

⑭ 特 願 平2-173810

⑮ 出 願 平2(1990)6月29日

⑯ 発 明 者 井 上 隆 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シャープ株式会社
内⑰ 発 明 者 森 山 徹 夫 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シャープ株式会社
内

⑱ 出 願 人 シャープ株式会社 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

⑲ 代 理 人 弁理士 野河 信太郎

明 細 書

1. 発明の名称

導電性セラミックス焼結体及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 弗化水素酸を含む酸により高純度化処理された炭化珪素粒子が金属シリコンの窒化により生成する窒化珪素で多孔状に結合されてなる、 $10^{-1} \sim 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ の比抵抗を有する導電性セラミックス焼結体。

2. 弗化水素酸を含む酸により純度99重量%以上に高純度化処理された平均粒径 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ の炭化珪素粉末80～90重量部と平均粒径 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ の金属珪素粉末10～40重量部からなる原料に、成形助剤と水を加えて混合し、この混合物を、所定形状に成形した後窒素雰囲気中で加熱焼結することによって請求項1の導電性セラミックス焼結体を形成することを特徴とする導電性セラミックス焼結体の製造方法。

3. 成形助剤が、窒素雰囲気中 1000°C までの加熱によって80～98重量%が気化され、2～30重量

%が炭素系物質として残存する有機樹脂系バインダーからなる請求項2の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(イ) 産業上の利用分野

この発明は、導電性セラミックス焼結体及びその製造方法に関する。ことに、電気エネルギーにより発熱させるヒーター材料に使用される。

(ロ) 従来の技術

暖房機や調理器等の電化製品に使用されるヒーターは、通常ニクロム線又は帯などの金属系発熱体が主流であり、一部PTCセラミック発熱体を使用されている。これら発熱体は、いずれも輻射用あるいは温風発生用として使用されている。

セラミック発熱体としては、従来よりSiC系セラミックスを主体とするヒーター用導電性セラミック材料の提案が各種なされている(例えば、USP866444、特公昭57-41796、特公昭61-38144、特開昭58-209084、特開昭60-27653、特開昭60-51661、特開昭61-146760)。

(ハ) 発明が解決しようとする課題

前述のごとく、金属系発熱体においては、固有抵抗(比抵抗)が小さすぎる(ニクロム線で $100 \sim 200 \mu\Omega \cdot \text{cm}$)ため、ヒーターとして必要な電力に対して発熱面積を大きくかつ均一にすることができず効率的な発熱に問題があるばかりか、形状も線か帯であるため、立体的なヒーター(例えばハニカム型ヒーター)を作ることができなかった。また、熱膨張率が大きい発熱時の変形等に問題があると共に高温酸化及び腐食を起こし易いため耐久性(特に水蒸気雰囲気中や腐食性ガス中での耐久性)にも同様に問題があった。PTCセラミック発熱体においては、発熱体自体が高価であること、材料的に熱衝撃性が劣るため、急熱急冷等の条件下では使用できないこと、また本ヒーターはキューリー点 250°C 以下)ため高温を発熱させることができないという問題点がある。また従来から、いろいろな形で提案されている導電性セラミックにおいては、コスト及び製造上の電気特性のバラツキが大きいことがネックとなって、

性セラミックス焼結体が提供される。

上記炭化珪素粒子は、導電性セラミックス焼結体を構成するためのものであって、通常99重量%以上の純度を有すると共に $1 \sim 10 \mu\text{m}$ の平均粒径を有するものが好ましい。この中でも $2 \sim 7 \mu\text{m}$ の平均粒径を有するものが特に好ましい。平均粒径が $10 \mu\text{m}$ 超では、成形機の摩耗が著しく製造上問題があると同時に摩耗粉が原料内に混入し、焼結物の物性及び電気特性に悪い影響を与える。また、 $1 \mu\text{m}$ 未満では、炭化珪素粉の高純度化が困難でかつ成形性が悪くなり焼結体の電気特性のバラツキが大きくなる。この炭化珪素粒子は、炭素粉末とケイ石を間接式抵抗炉で $1800 \sim 1900^\circ\text{C}$ に加熱して得られる市販の炭化珪素粒子に比べて粒子表面に存在する酸化珪素(SiO_2)や鉄分等の不純物の極めて少ないものを用いることができる。この炭化珪素粒子の製造は、例えば市販の平均粒径 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ の炭化珪素を弗化水素酸を含む酸水溶液で処理して行うことができる。この弗化水素酸を含む酸は、弗化水素酸のみを用いてもよいが、弗化水

工業的に利用されているものはほとんどなく、一部SiC系ヒーターが工業用電気炉ヒーターとして利用されているのみである。しかしこれもコストが高く一般電化製品に使用されることはなかった。

この発明は、このような問題点を全て解決するもので、安価なSiC原料を使用し、比較的簡単な製造工程で電気特性のバラツキが極めて少なく大量生産ができるため、安価でありまた一般電化製品に使用され易い比抵抗をもつことにより、高面積の発熱体(例えばハニカム型ヒーター、広面積の面ヒーター等)でかつ耐久性が優れ、低温から高温まで幅広い温度で使用可能なヒーターに利用できる導電性セラミックス焼結体及びその製造方法を提供することを目的とする。

(二) 課題を解決するための手段

この発明によれば、弗化水素酸を含む酸により高純度処理された炭化珪素粒子が金属シリコンの窒化により生成する窒化珪素で多孔状に結合されてなる、 $10^{-1} \sim 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ の比抵抗を有する導電

素酸とそれ以外の酸を混合して用いてもよい。弗化水素酸以外の酸としては、硝酸、塩酸、硫酸等であり、これらの酸を混合した弗化水素酸水溶液も用いることができる。

上記窒化珪素は、炭化珪素粒子を多孔状に結合させるためのものであって、平均粒径 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ の金属珪素粉末を炭化珪素粒子と混合し、この金属珪素粉末を窒化させると共に炭化珪素粒子間にわたって結着させて用いることができる。

この発明における導電性セラミックス焼結体は、電気エネルギーにより発熱するヒーターを構成するためのものであって、比抵抗が $10^{-1} \sim 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 、好ましくは $0.5 \sim 50 \Omega \cdot \text{cm}$ のものを用いることができる。

次に、この発明の導電性セラミックス焼結体の製造方法について述べる。

この発明によれば、弗化水素酸を含む酸により純度99重量%以上に高純度処理された平均粒径 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ の炭化珪素粉末60~90重量部と平均粒径 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ の金属珪素粉末10~40重量部からなる原料

に、成形助剤と水を加えて混合し、この混合物を、所定形状に成形した後窒素雰囲気中で加熱焼結することによって請求項1の導電性セラミックス焼結体を形成することを特徴とする導電性セラミックス焼結体の製造方法が提供される。

この発明においては、弗化水素酸により純度99重量%以上に高純度化処理された平均粒径1~10 μ mの炭化珪素粉末60~90重量部と平均粒径1~10 μ mの金属珪素粉末10~40重量部からなる原料を用いる。

上記炭化珪素粉末の量は、60重量部未満では得られる導電性セラミックス焼結体の比抵抗が大きくなるので好ましくなく、90重量部超では強靱性が低下するので好ましくない。この中でも特に65~75重量部が好ましい。

上記金属珪素粉末の量は、10重量部未満では得られる導電性セラミックス焼結体の強靱性が低下するので好ましくなく、40重量部超では比抵抗が大きくなるので好ましくない。この中でも特に25~35重量部が好ましい。

防止され、焼成物の比抵抗を下げると共に比抵抗のバラツキを低減することになる。有機樹脂バインダーの残存量が2%以下では酸化防止効果が劣り、また20%以上であると焼結性等に悪影響をおよぼし強度が低下する。また、界面活性剤としては、例えば脂肪酸ソルビタンエステルポリエチレングリコール等の非イオン系界面活性剤が好ましい。上記混合は、通常ミキサーで混合し、更にニーダーで混練して行うのが好ましい。

この発明においては、この混合物を、所定形状に形成し乾燥した後、窒素雰囲気中で加熱焼結することによって炭化珪素粒子が多孔状に結合されてなる $10^{-1} \sim 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ の比抵抗を有する導電性セラミックス焼結体を形成する。この成形は、例えば押出成形機等を用いて、例えば板状、ハニカム状等の形状として行うことができる。

加熱焼結は、上記乾燥した混合物を、窒素雰囲気中、例えば400~600℃で2~6時間加熱して成形助剤等のガス発生性の物質を除去し、再び窒素雰囲気中で1300~1450℃に昇温して2~24時間

この発明においては、上述の原料に成形助剤と水を加えて混合する。成形助剤は、有機樹脂バインダー、界面活性剤等が挙げられ、通常炭化珪素粉末と金属珪素粉末の合計量100重量部に対して5~20重量部用いることができる。水は、通常15~30重量部用いることができる。

上記有機樹脂バインダーは、N₂雰囲気中1000℃までの加熱で80~98%が熱分解で気化され、2~20%が炭素系物質として残存する有機樹脂バインダー（例えば高分子セルロース樹脂等）を使用するのが好ましく、これらのバインダーは焼成時窒素雰囲気中に微量に含まれる酸素により原料のSiC及び金属シリコンが酸化されるのを防止することもできる。つまり、窒素雰囲気中1000℃まで加熱される時、2~20%炭素として残存する有機樹脂系バインダーを使用するため焼成時窒素雰囲気中に含まれる微量の酸素と炭素が優先的に反応すると同時に高温時には、金属シリコンとも反応し一部炭化珪素を生成する。これらのことにより原料中の炭化珪素及び金属シリコンが酸化から

反応焼結させて行うことができる。

得られた導電性セラミックス焼結体は、適宜所定の寸法に加工し、この上に電極を形成して暖房機や調理器等のヒーターを構成することができる。

(ホ) 作用

弗化水素酸を含む酸が、炭化珪素粒子表面に存在する酸化珪素(SiO₂)や鉄分を溶解除去して炭化珪素粒子を高純度化し、高純度化処理された炭化珪素が導電性セラミックス焼結体を構成して比抵抗を下げる。また、窒素雰囲気中で炭化珪素粒子と共に金属珪素を加熱して行う窒化珪素による焼結は炭化珪素粒子が、酸化されることなく、一部窒素原子が炭化珪素粒子内に固溶され、適度の比抵抗をもつようになり多孔質で軽量かつ強靱な導電性セラミックス焼結体を形成する。

(ヘ) 実施例

以下、この発明の実施例により更に具体的に説明するが、この発明はこれらの実施例に限定されない。

実施例1

炭化珪素粉末の作製

炭素粉末(コークス)と珪石粉末との混合物に直線電流を通ずることによって1800~1900℃に加熱して生成した炭化珪素のかたまりを破碎、粉碎、水洗して粒度をそろえ、更に、この炭化珪素粉末を弗化水素酸水溶液で処理して、炭化珪素粉末の表面に製造工程中(炭化珪素の合成時あるいは粉碎時)生成付着される SiO_2 (二酸化珪素)や鉄等の不純物を除去し、平均粒径 $5.5\mu\text{m}$ 、純度99%以上の高純度炭化珪素粉末を作製する。得られた炭化珪素粉末と比較のための2種市販炭化珪素粉末のそれぞれの平均粒径と純度は、第1表に示すとおりである。

第1表

	粉末の色	平均粒径(μ)	成分(%)				
			SiC	C	Fe	SiO_2	Al
実施例1	緑色	5.5	99.4	0.15	0.01	0.23	—
市販品A	緑色	5.5	98.8	0.21	0.17	0.61	—
市販品B	黒色	5.1	97.3	0.26	0.14	1.08	0.63

導電性セラミックス焼結体の作製

は、第2表に示すとおりである。

第2表

板状サンプル	見掛け比重	3.16
	嵩比重	2.11
	見掛け孔率	33.3%
	曲げ強度	$7.2\text{Kg}/\text{mm}^2$
	熱衝撃性	$\Delta T 1000^\circ\text{C}$
	比抵抗 (電極は板厚方向に平行)	$52\Omega \cdot \text{cm}$
ハニカムサンプル	結晶組成	$\text{SiC} \cdot \alpha\text{-Si}_3\text{N}_4 \cdot \beta\text{-Si}_3\text{N}_4$
	電気抵抗 $L=20\text{mm}$	7.5Ω

なお、電気特性を測定するための電極は、オーミック型銀ペーストを塗布後 580°C で10分焼付したものをを用いた。上記板状セラミックス焼結体は、直径 20mm に切断して上記と同様の電極を形成した後、温度に対する比抵抗変化を測定したところ、第1図のグラフ図で示すような比抵抗を呈した。

炭化珪素粉末(純度99%以上、平均粒径 $5.5\mu\text{m}$) 70重量部、金属シリコン粉末(平均粒径 $5.9\mu\text{m}$) 30重量部、成形助剤としてメチルセルロース系有機樹脂バインダー及び脂肪酸ソルビタンエステルポリエチレングリコール(非イオン系界面活性剤)合計12重量部、それに水21重量部を加え、ミキサーで約5分混合する。この混合物をコンティニアスニーダーで充分混練した後に高圧真空押出成型機で、厚み 1mm 、巾 70mm のシートを成形圧力 $30\text{kg}/\text{cm}^2$ で押出成形し、板状テストピースとする。また同様な方法で外形寸法 $22.5 \times 22.5\text{mm}$ 、セル寸法 1.5mm 、リブ厚み 0.5mm の角型ハニカムを成形圧力 $60\text{kg}/\text{cm}^2$ で押出成形しハニカムテストピースとする。これらの乾燥グリーンを窒素雰囲気中で 500°C 、3時間脱バインダーした後に窒素雰囲気中で 1400°C で6時間反応焼結させて板状とハニカム状のセラミックス焼結体を形成した。

導電性セラミックス焼結体の物性と電気特性

上述のようにして得られた板状及びハニカム状導電性セラミックス焼結体の物性値及び比抵抗値

この結果、得られた導電性セラミックス焼結体は、後述の比較例と比べて比抵抗が低くそのバラツキが著しく改善されていることが確認された。

比較例1

実施例1において、上述のように作製された炭化珪素粉末を用いる代わりに、第1表に示す市販品Aの炭化珪素粉末を用い、この他は実施例1と同様にして導電性セラミックス焼結体を作製した。

この導電性セラミックス焼結体の比抵抗は、常温において $150\Omega \cdot \text{cm}$ であり、高いものであった。比較例2

実施例1において、上述のように作製された炭化珪素粉末を用いる代わりに、第1表に示す市販品Bの炭化珪素粉末を用い、この他は実施例1と同様にして導電性セラミックス焼結体を作製した。

この導電性セラミックス焼結体の比抵抗は、常温において $1940\Omega \cdot \text{cm}$ であり、著しく高いものであった。

このようにして作られた導電性セラミックス焼結体は、安価なSiC及び金属シリコンを使用し、

比較的に簡単な製造工程で大量生産ができるため低コストで、電気特性のパラツキが極めて少なく低熱膨張率で耐久性の良い発熱ヒーターとして適正な材料となる。

実施例 2

実施例 1 において、炭化珪素粉末と金属シリコン粉末との配合比率を 70/30 とする代わりに、80/20、75/25、70/30、65/35 と変化させ、この他は実施例 1 と同様にして導電性セラミックス焼結体を作製した。得られた板状とハニカム状セラミックス焼結体の物性値及び比抵抗値は、第 3 表に示すとおりである。

(以下余白)

第 3 表

炭化珪素粉末/金属シリコン粉末		80/20	75/25	70/30	65/35
板状サンプル	見掛け比重	3.17	3.17	3.16	3.15
	真比重	2.01	2.07	2.11	2.11
	見掛け孔隙率(%)	35.6	34.8	33.3	33.3
	曲げ強度(Kg/mm ²)	5.1	6.5	7.2	9.2
	結晶組成	SiC α -Si ₃ N ₄ β -Si ₃ N ₄	同左	同左	同左
ハニカムサンプル	比抵抗($\Omega \cdot \text{cm}$) ・板厚方向に平行 に電極対を	30	45	52	61
	・板厚方向に垂直 に電極対を	3.5	4.2	4.9	9.0
電気抵抗(Ω) (第 1 表と同様の 形状及び電極)		3.5	7.0	7.5	20.2

このように、炭化珪素と金属シリコンの配合比を変化させることにより必要に応じて比抵抗の異なる焼結体をつくるのが可能となる。なお、炭化珪素の配合率を 90% 以上にすると強度が著しく

低下するためヒーター材料としては不適であり、また 60% 以下にすると比抵抗が著しく高くなりヒーター材料としては適さない。

実施例 3

実施例 1 と同様の原料配合したものを大型押出成形機を用い厚み 3 mm、巾 150 mm のシートを成形圧力 35 kg/cm² で押出成形する。また同様に外形寸法 140×40、セル寸法 2.2×2.2、リブ厚み 0.5 mm のハニカムを成形圧力 50 kg/cm² で押出成形する。これらの成形品を乾燥後適当な寸法に切断し実施例 1 と同様の条件で焼成する。これらの焼成サンプルにそれぞれアルミ溶射により電極を形成し発熱ヒーターとする。

第 2 図に得られた面状(板状)ヒーターの説明図を示す。面ヒーター 1 は常温抵抗 40 Ω をもち、外寸 220 mm×250 mm×3 mm、電極巾 10 mm、電極間距離 200 mm で電極 2 の間にリード板 3 を介して 150 V の電圧を印加した時、ヒーター温度は平均 300℃、電力 1200 W となり、暖房用や調理用の面状発熱ヒーターとして極めて適切なものである。

第 3 図はハニカムヒーターの説明図である。ハニカムヒーター 4 は常温抵抗 13 Ω をもち、外寸法 140(巾)×40(高さ)×20(奥行)mm で、高さ方向に相対する電極 5 が形成されておりこの電極 5 にリード板 6 を介して電圧を印加させ発熱させる。セル 7 は寸法 2×2 mm で厚み 0.5 mm のリブ 8 で囲われた空孔で奥行方向に貫通している。第 4 図は、第 3 図で示したハニカムヒーター 4 を利用した温風発生機の説明図である。モーター 9 に接続されたファン 10 により、送風路 11 に冷風が送り込まれ、整流板 12 によって整流された風は、発熱されたハニカムヒーター 4 を通過し、温風となって出ていく。この時、ハニカムヒーター 4 に形成されている電極 5 に 100 V の交流電圧を印加し、送風量毎分 1 m³ にした時、平均温風温度は約 120℃で(室温 20℃時)ヒーターの平均温度は約 200℃で、電力は 1200 W である。これは、通常電気温風ファンヒーターとして極めて適切な発熱体である。実際の商品とする場合は、第 4 図の温風発生機には、温度制御及び安全装置としてのサーモスタッ

トあるいはサーミスタあるいは電流リミッター等が回路として組み込まれる。

(ト) 発明の効果

この発明によれば、広い面積の面を必要とする面状発熱体ハニカム状発熱体として適切な比抵抗を有すると同時に耐久性が優れ比抵抗のバラツキが少なく、低コストの発熱ヒーター材料としての導電性セラミックス焼結体及びその製造方法を提供する。

4. 図面の簡単な説明

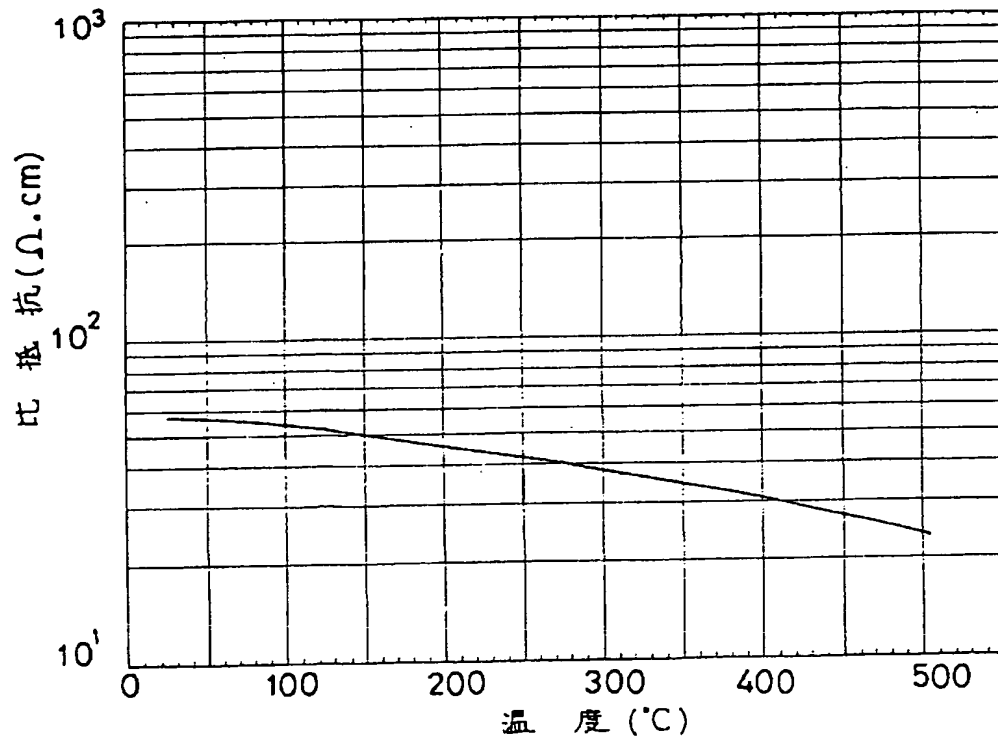
第1図はこの発明の実施例で作製した板状導電性セラミックス焼結体の温度-比抵抗特性の図、第2図はこの発明の導電性セラミックス焼結体を用いた面状ヒーターの説明図、第3図はこの発明の導電性セラミックス焼結体を用いたハニカムヒーターの説明図、第4図はこの発明の導電性セラミックス焼結体を用いた温風発生機の説明図である。

1 ……面状ヒーター、2 ……電極、

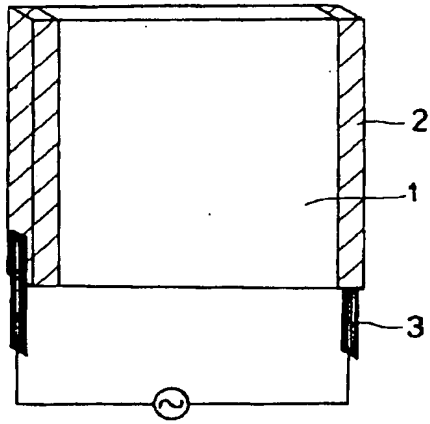
3 ……リード板、4 ……ハニカムヒーター、
5 ……電極、6 ……リード板、
7 ……セル、8 ……リブ、
9 ……モーター、10 ……ファン、
11 ……送風路、12 ……整流板。

代理人 弁理士 野 河 信太郎

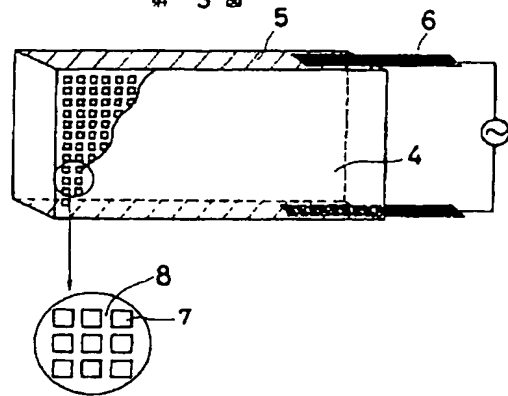
第 1 図



第 2 図



第 3 図



第 4 図

